



TITLE:

Sm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>の磁性と伝導(IX.  
Sm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>の物性,価数揺動状態の  
総合的研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

国井, 暁; 杉田, 満春; 鈴木, 孝; 糟谷, 忠雄; 榊原, 俊郎;  
伊達, 宗行; 古野, 毅; 佐々木, 亘; 田巻, 明; 後藤, 輝孝

---

CITATION:

国井, 暁 ...[et al]. Sm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>の磁性と伝導(IX. Sm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>の物性,価数揺動状態の総合的研究,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(5): 130-133

ISSUE DATE:

1982-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90452>

RIGHT:

# $\text{Sm}_3\text{Se}_4$ の磁性と伝導

東北大 理 国井 暁、杉田満春、鈴木 孝、  
糟谷忠雄、

大阪大 理 榊原俊郎、伊達宗行、

東京大 理 古野 毅、佐々木 亘、

東北大 科研 田巻 明、後藤輝孝

## §1. 序

$\text{RE}_3\text{X}_4$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) は熱的価数揺動状態にある  
典型物質である。すなわち  $\text{SmB}_6$  に代表されるトンネリング価数揺動状態  
とは その双壁を担う価数揺動物質と考えられている。

この中で  $\text{Eu}_3\text{X}_4$  は  $\text{Eu}_2\text{X}_3$  化合物ができにくいことが知られており<sup>1)</sup>、典型  
的な熱的価数揺動物質である。このことはメスバウアー効果の実験に端的  
に示されており<sup>2)</sup>、その揺動周期及び緩和時間が見積られており、電気抵抗  
測定の結果ともよく一致する。価数配列 (charge ordering) は  $160^\circ\text{K}$   
付近から起り、磁氣的には  $3.1\text{ K}$  以下で強磁性となることが知られている。

一方、 $\text{Sm}_3\text{X}_4$  は価数揺動状態にあることは確かであるが、種々の  
異常性を示す。その異常性を実験、理論両面から明らかにしていくことが  
本研究の目的である。

## §2. 試料作成上の問題点と解決策

E. Kaldis 等の指摘<sup>3)</sup> にもある様に  $\text{Sm}_3\text{X}_4$  系の試料作成には、  
化学量論組成 (stoichiometry) の保持が最も重要であり、我々は  $W$  あるいは  
 $Mo$  ルツボによる密閉系の採用により この問題を克服している。これ  
により格子定数として、 $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  及び  $\text{Sm}_3\text{Te}_4$  はそれぞれ  $8.880\text{ \AA}$  及び、  
 $9.494\text{ \AA}$  であり、妥当な値を得ている。得られた試料の素性のチェックは  
重要であり、密度及び化学分析では その誤差内で  $3:4$  化合物である。

### §3. 結晶構造

結晶構造は  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型であり、 $u$ -パラメーターは理想的には  $\frac{1}{12}$  ( $= 0.083$ ) であるが実際には  $u = 0.072$  程度までずれていると報告されている。<sup>4)</sup> Th は最近接 8ヶの P によって、 $0.346a_0$  の距離を持って囲まれている。また Th:Th で最も近いのは同じく 8ヶで  $0.467a_0$  のところに位置する。なお、Th-P-Th のなす角度は  $85^\circ$  である。

### §4. 電気抵抗

$\text{RE}_m\text{X}_n$  化合物は  $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}$  を除けば  $m:n = 2:3$  化合物は絶縁物、 $3:4$  化合物は金属となるが、Eu と Sm の  $3:4$  化合物は半導体的性質を示し、2価と3価が  $1:2$  の割合で存在し従って混合価数となることを示している。

抵抗率の測定結果<sup>5)</sup> 及びホール係数が測定できないことから、伝導機構としてはホッピング電導と考えられるが、低温に於ては活性化タイプ (activation type) からはずれており、交流抵抗の詳細な測定から別の伝導機構が推論できると考えられる。

### §5. 帯磁率

$\text{Sm}_3\text{X}_4$  の帯磁率<sup>6)</sup> は X による違いは殆ど見られず、Sm-モノカルコゲナイドとは対照的である。一つにはカルコゲンを通しての交換相互作用があるか、ないかの違いと考えられる。

測定された帯磁率からカルコゲンの反磁性及び  $\text{Sm}^{2+}$  による van Vleck を差引いた残りの  $\chi^{\text{Sm}^{3+}}$  は低温に於て自由な  $\text{Sm}^{3+}$  イオンで期待されるそれに比して小さすぎ、結晶場によるエネルギー分裂、あるいはある種の磁氣的相互作用、あるいは価数揺動による異常が期待される。このことは  $\text{Sm}^{3+}$  の基底状態が何らかの方法 (強磁場磁化過程、低温比熱等) で決定できればかなりはつきりしてくるものと考えられる。

## § 6. 低温比熱

佐々木研による実験(後続に詳述)では単純に  $\Gamma_7$  doublet を基底状態と考えると数度 K で スピン系は free となり 価数揺動による異常を考えなければ メスバウアー効果, 帯磁率及び強磁場磁化過程の結果と一見矛盾しているかに見える。  $S_m^{2+}$  及び  $S_m^{3+}$  の入れ替えのエントロピーを考えて説明できる可能性がある。

## § 7. 強磁場磁化過程

実験結果<sup>6)</sup>の特徴は 1.3 K, 380 kOe までの磁場で  $S_m^{3+}$  に由来する Curie 部分の磁化が  $1 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ emu/mole}$  程度の大きさであり、この様に小さな磁化を説明するためには  $\Gamma_7$  doublet を基底状態と考える以外はないが、それでもなおその場合に期待される磁化の半分程度となっていることである。かなり強いスピン間の双極子相互作用あるいは価数揺動による異常を考えなければならない。

## § 8. メスバウアー効果

室温から 4.2 K まで種々の温度に於て我々により測定がなされているが<sup>6,7)</sup> 線幅に比して  $S_m^{2+}$  と  $S_m^{3+}$  のアイソマーシフトの差が小さく 価数揺動状態を直接見る実験としては  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  に於ける様な分解能はない。しかし 200 K 付近から 2 価と 3 価に分離することによると考えられる線幅増大があり、特に低温では吸収線が非対称となり、解析の結果 100 kOe 程度の内部磁場を及ぼす スピン間の相互作用(おそらく dipole-dipole interaction) の存在が示唆されている。

## § 9. 交流電気抵抗

周波数依存性, 温度依存性が測定されているが、特徴のオーは 低温に於て activation energy がゼロとなること、オーニは高温側では直流抵抗とほぼ同じ activation energy を持つが その中間に肩(shoulder)を持つことである。 オーの特徴からは低温に於る主な伝導機構がホッピングからはずれ、

ある種の  $\text{SmB}_6$  等と共通の伝導機構が出現しているかの如く考えられる。  
その特徴に関しては現在なお精しい測定を行っている。

## Reference

- 1) F. Holtzberg ; Some questions on charge ordering in  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -type mixed-valence rare-earth compounds, *Phil. Mag. B* 42 491 (1980)
- 2) O. Berkooz, M. Malamud and S. Shtrikman ; Observation of electron hopping in  $^{151}\text{Eu}_3\text{S}_4$  by Mössbauer spectroscopy, *Solid State Commun.* 6 185 (1968)
- 3) E. Kaldos ; Phase Relationships and Valence Changes in  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ , *J. Less-Common Metals* 76 163 (1980).
- 4) H. Heim, H. Barnighausen ; The crystal structure of trisamarium-tetrasulphide, a general crystal-chemical consideration of the  $\text{Th}_3\text{P}_4$  type and a discussion of the unusual valency state of Sm in  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ . *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 2084 (1978).
- 5) 落合 明 ; Sm カルコゲナイドの価数揺動状態, 東北大学 修士論文 (昭和54年)
- 6) M. Sugita, S. Kunii, T. Suzuki, K. Takegahara, N. Sato, T. Sakakibara, P. J. Markowski, M. Fujioka, M. Date and T. Kasuya ; Electronic Structure and Crystalline Field in  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  and  $\text{Sm}_3\text{Te}_4$ , IV International Conference on Crystal Field and Structural Effects in f-Electrons, Poland 1981.
- 7) M. Sugita, S. Kunii, M. Kawakami, M. Fujioka, P. J. Markowski, H. Horita, T. Suzuki and T. Kasuya ; Mössbauer Effect Measurements on Valence Fluctuating Compound  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$ , CYRIC ann. Rept. p131 (1980).